

Климова А.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА ВИСМУТА

Аннотация. Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств и структуры Sb-, S- и Sn-замещенных $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$. Сложные оксиды были синтезированы с использованием твердофазного метода. Образцы были исследованы с использованием XRPD. Электропроводность изучалась методом импедансной спектроскопии.

Ключевые слова: молибдат висмута, допирование, электропроводность.

Abstract. This study is devoted to the synthesis and study of the properties and structure of Sb-, S- and Sn-substituted $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34}$. Complex oxides were synthesized using the solid phase method. Samples were investigated using XRPD. The electrical conductivity was studied by impedance spectroscopy.

Keywords: bismuth molybdate, doping, electrical conductivity.

Введение

Современные научные задачи предусматривают поиск новых материалов, обладающих такими свойствами как термостойкость и высокая кислородно-ионная проводимость. Такими материалами являются сложнооксидные соединения, свойства которых можно регулировать в широком диапазоне параметров путем направленного допирования.

Данная работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры и свойств кислородно-ионных проводников на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, замещенного сурьмой, серой и оловом.

Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ обладает редкой колончатой структурой: содержит колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси у, и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута.

$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, выше 310°C переходит в моноклинную модификацию, что отражается на электропроводящих характеристиках [1]. Замещение в рассматриваемом молибдате висмута может привести к стабилизации моноклинной модификации и оптимизации проводящих свойств

В последнее время ведется поиск анионных проводников, которые применяются как кислородные датчики в каталитических нейтрализаторах, мембраны для разделения кислорода и азота и др., все эти применения требуют быстрого переноса O_2 . $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ проявляет себя как кислородно-ионный

проводник с числом переноса ионов кислорода $t_0^{2-}=1$ и общей электропроводностью $\sigma_{700} \approx 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [2, 3].

Экспериментально было показано, что модификация проводящих свойств сложных оксидов на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ возможна в случае изменения химического состава, т.е. допирования, приводящего к снижению температуры перехода и стабилизации моноклинной модификации. Замещение в $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ может быть проведено тремя способами: (1) замещение в подрешетку висмута, находящегося в колонках $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$; (2) замещение «изолированных» позиций висмута; (3) допирование молибден-кислородных полиэдров. Так, Castro с соавторами в своих работах [4] описывали первый способ замещения. Данный случай встречается крайне редко и описан Castro только для семейства $\text{Bi}(\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14})\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$, $0 \leq x \leq 2$. Было показано, что при допировании может наблюдаться снижение электропроводности, что связывают с различной активностью неподеленных $n\text{S}^2$ электронных пар висмута и теллура [5]. Второй способ дозирования $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$, основанный на замещении «изолированного» иона висмута, более распространён и приводит к образованию сложных оксидов с формулой $\text{Bi}_{1-x}\text{Me}_x[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]\text{Mo}_5\text{O}_{34 \pm \delta}$. Также были описаны случаи замещения висмута на Ca, Sr и Ba ($x < 0.75$) [3]. Авторы [6] отмечают, что при введении вакансий в позицию «изолированного» иона висмута электропроводность увеличивается, т.к. становится возможен перенос ионов между полиэдрами MoO_4 .

При замещении подрешетки молибдена результате введения допанта в структуру соединения могут быть внесены дополнительные вакансии, или увеличено разупорядочение молибден-кислородных полиэдров. В [2, 7] были получены твердые растворы $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34-\delta}$ ($x \leq 2$). Замещение полиэдров молибдена катионами Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ge^{4+} , Si^{4+} было изучено в [8]. У сложных оксидов состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.5}\text{Si}_{0.5}\text{O}_{34}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{34}$ было обнаружено немонотонное изменение параметров элементарной ячейки, что говорит о дополнительных фазовых переходах. Замещение фосфором и вольфрамом было исследовано в [3]. Были получены образцы состава $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10-x}\text{W}_x\text{O}_{69-\delta}$ и $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10-x}\text{P}_x\text{O}_{69-\delta}$, определены области гомогенности $0 \leq x \leq 2$ и $0 \leq x \leq 1$ соответственно.

Для молибдата $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ при переходе в триклинную модификацию наблюдается резкое снижение электропроводности. При замещении температура перехода снижается, а электропроводящие свойства улучшаются, что было показано на примере допантов Pb, Ca, Sr, Ba (замещение в подрешетку висмута) и P, W (замещение в подрешетку молибдена) [3].

Образцы и методика эксперимента

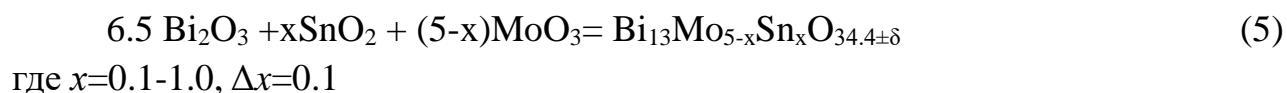
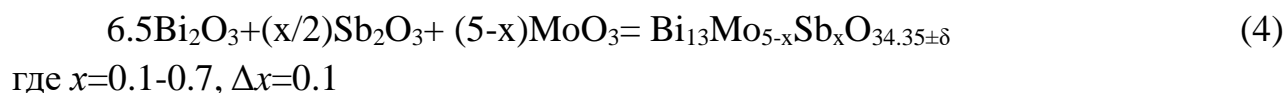
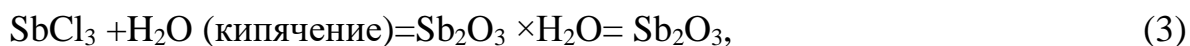
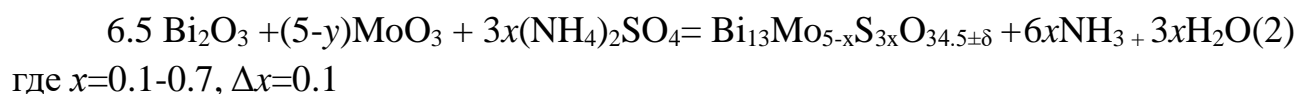
Для синтеза изучаемых твердых растворов в работе использовали следующие исходные оксиды и соли: Bi_2O_3 (ос.ч.), MoO_3 (ос.ч.), Sb_2O_3 (ос.ч.), SnO_2 (ос.ч.), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ч.д.а.) и SbCl_3 (ч.д.а.). Исходные оксиды предварительно прокаливали для удаления влаги и получения устойчивых модификаций при температурах, указанных в таблице 1.

Таблица 1 – Температуры прокаливания исходных оксидов и солей

Исходное вещество	Тотжига, К	Время выдержки, ч
Bi_2O_3	973	4
MoO_3	773	4
Sb_2O_3	573	4
SnO_2	773	4

Для синтеза твердых растворов готовили смеси из исходных оксидов и солей.

Синтез сложных оксидов осуществляли в соответствии с уравнениями реакций:



Смеси тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и прессовали в брикеты. Брикеты помещали в тигли на прослойку из порошка этого же состава (для минимизации взаимодействия с тиглем) и подвергали отжигу в две стадии. Первая стадия – отжиг при 823 К, затем закаливание брикета помещением его в воду комнатной температуры. После первой термообработки образцы перетирали с этиловым спиртом для следующей стадии. Вторая стадия – отжиг при 1163 К для образцов замещенных сурьмой и оловом, и 1123 К для составов допированных серой, затем медленное охлаждение вместе с печью. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Определение областей существования твердых растворов и их структурную аттестацию осуществляли методом РФА. Твердые растворы состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.35-\delta}$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.4-\delta}$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{S}_x\text{O}_{34.5-\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{S}_{3x}\text{O}_{34.5-\delta}$ были

синтезированы по стандартной керамической технологии путем гомогенизации и последующего отжига стехиометрических количеств исходных оксидов, хлоридов и карбонатов.

Обнаружено, что при замещении молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$ серой наблюдается широкая область гомогенности твердых растворов: $x \leq 0.6$. Граница области гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.4-\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sb}_x\text{O}_{34.35-\delta}$ $x \leq 0.3$.

С помощью анализа вида рентгенограмм были установлены группы симметрии соединений. Обнаружено, что при $x=0-0.3$ все образцы кристаллизуется в триклинной модификации, а при $x>0.3$ – в моноклинной. Примеры рентгенограмм приведены на рисунках 1.

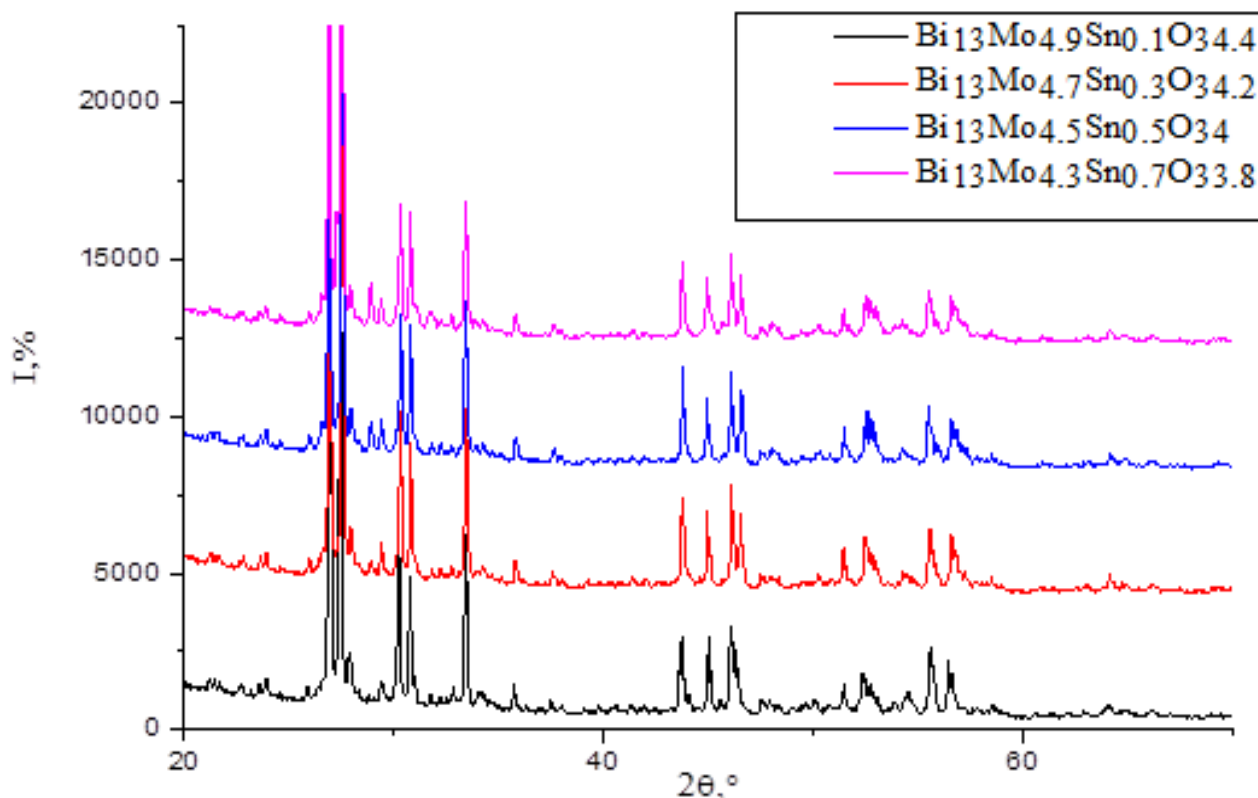


Рисунок 1 – Рентгенограмма $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

При изучении химического состава рассматриваемых сложнооксидных соединений методом атомно-эмиссионной спектроскопии выявлено несоответствие химического состава заданным формульным значениям с точностью до ошибки эксперимента (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты химического анализа образцов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{S}_x\text{O}_{34,5-\delta}$

x	Bi:Mo:S теоретическое	Bi(± 0.05):Mo(± 0.05):S(± 0.05) экспериментальное
0	13:5:0	12.98:5.05:0
0.1	13:4.9:0.1	12.99:4.92:0.03
0.2	13:4.8:0.2	13.02:4.84:0.07
0.3	13:4.7:0.3	13.01:4.74:0.10
0.4	13:4.6:0.4	13.02:4.65:0.14
0.5	13:4.5:0.5	12.99:4.55:0.17
0.6	13:4.4:0.6	12.98:4.45:0.21
0.7	13:4.3:0.7	12.99:4.92:0.23

В соответствии с результатами химического анализа (таблица 2) был проведен синтез образцов с утроенным содержанием серы. Методом РФА была установлено, что данные образцы также однофазы, но отличаются значениями параметров элементарной ячейки и заселенностями кристаллографических плоскостей.

Общая электропроводность образцов номинального состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{34,5\pm\delta}$, где $\text{A}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{S}$ исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 825 – 200 °С в режиме охлаждения. Для каждого состава измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами. Как основная форма представления результатов измерений выбраны импедансные диаграммы (или спектры) в координатах мнимая – действительная часть импеданса ($\text{Im}Z=f(\text{Re}Z)$), называемые также годографом импеданса. Форма зависимости мнимой части комплексного сопротивления от действительной меняется при изменении температуры. Вид зависимостей одинаков для всех замещенных соединений. В явном виде можно выделить высокотемпературную и низкотемпературную область измерений, характеризующуюся определенным типом годографов. На основе годографов импеданса были построены температурные и концентрационные зависимости проводимости. По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей электропроводности. Полученные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах (см. рисунок 2). Подобный вид зависимостей характерен для всех исследуемых составов.

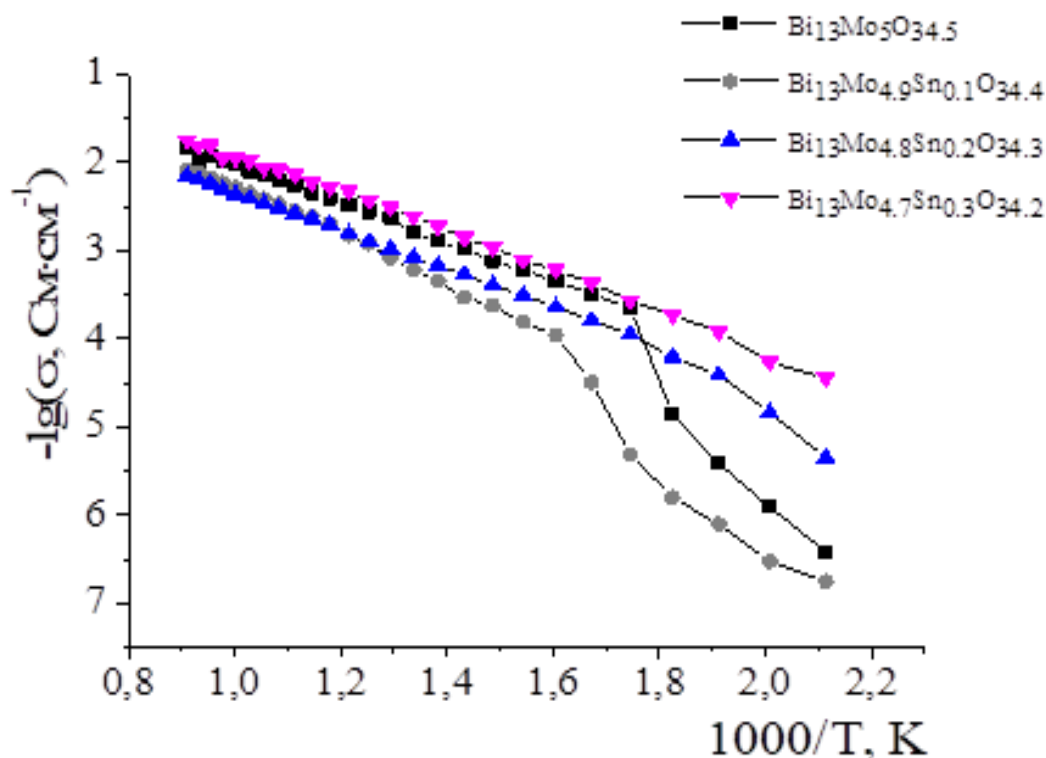


Рисунок 2 – Избранные температурные зависимости электропроводности соединений состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Sn}_x\text{O}_{34.5-\delta}$

Наблюдается заметное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением. Зависимость проводимости от температуры для образцов, кристаллизующихся в диапазоне температур измерения в моноклинной симметрии линейна и монотонна; у образцов, кристаллизующихся в триклинной симметрии, имеется излом, соответствующий полиморфному фазовому переходу. Видно, что в области высоких температур значения проводимости практически не зависят от состава, а в области низких температур наблюдается куполообразная зависимость, причем максимальными значениями электропроводности обладают составы, близкие к концентрационной границе существования триклинной и моноклинной форм.

Из полученных данных видно, что наибольшую электропроводность проявляют составы $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{S}_{0.6}\text{O}_{35.7}$. Электропроводность $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$ допированного Sb будет несколько ниже во всей области температур, чем электропроводность при допировании Sn и S (пример на рисунке 3). Значения для электропроводности избранных составов приведены в таблице 3.

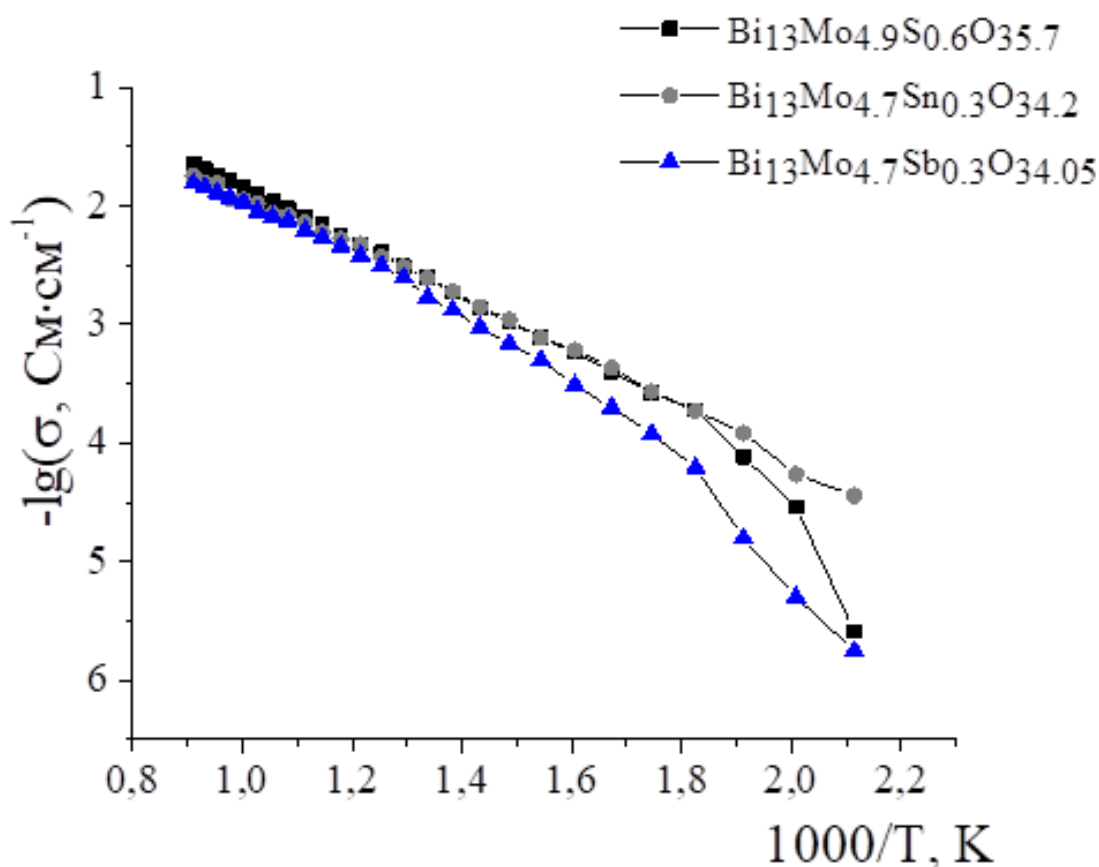


Рисунок 3 – Сравнение температурных зависимостей электропроводности соединений состава $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$, где $\text{A}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{S}$

Таблица 3 – Удельная электропроводность избранных составов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$, где $\text{A}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{S}$

Состав	$\sigma_{623 \text{ K}}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$	$\sigma_{1023 \text{ K}}, \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$	6.06×10^{-4}	1.79×10^{-2}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$	3.06×10^{-4}	1.17×10^{-2}
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{S}_{0.6}\text{O}_{35.7}$	5.77×10^{-4}	1.62×10^{-2}
YSZ [9]	$3.16 \times 10^{-5} - 3.16 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-1} - 3.16 \times 10^{-2}$

Таким образом, в исследованной области температур все исследованные составы имеют величину общей электропроводности в пределах в среднем $4.95 \times 10^{-8} - 2.25 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наибольшую электропроводность, сопоставимую с проводимостью YSZ, показывают молибдаты висмута допированные оловом и сурьмой $x=0.3$, и серой $x=0.2$.

Заключение

В ходе работы выполнено исследование класса низкосимметричных замещенных молибдатов висмута с уникальными колончатыми фрагментами

структуры. Найдена взаимосвязь состава, температурных и концентрационных областей устойчивого существования, специфики структуры и свойств твердых растворов на основе $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$.

Синтезированы и исследованы во всем концентрационном интервале сложные оксиды $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$, где $\text{A}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{S}$.

Определены концентрационные границы области гомогенности полиморфных модификаций замещенных молибдатов висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{A}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$, где $\text{A}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{S}$. Определены области существования триклинной и моноклинной модификации твердых растворов.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности керамических материалов на основе замещенных молибдатов висмута.

Зависимость электропроводности от концентрации допанта имеет куполообразный вид с максимумом вблизи «переходного состояния»: области появления моноклинной модификации или триклинной модификации, близкой по параметрам к моноклинной.

Таким образом, в исследованной области температур все исследованные составы имеют величину общей электропроводности в пределах в среднем $4.95 \times 10^{-8} - 2.25 \times 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Наибольшую электропроводность, сопоставимую с проводимостью YSZ, показывают молибдаты висмута допированные оловом и сурьмой $x=0.3$, и серой $x=0.2$. Наибольшие значения общей проводимости имеют составы $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{34.2}$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Sb}_{0.3}\text{O}_{34.05}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{S}_{0.6}\text{O}_{34.5}$.

По совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

Библиографический список

1. Buttrey J. D. Compositional and structural trends among the bismuth molybdates / J. D. Buttrey // Topics in Catalysis. – 2001. – Vol. 15, Is. 2/4. – P. 235–239.
2. $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_8$ Solid Solution Type in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ Ternary Diagram / R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1996. – Vol. 122, Is. 2. – P. 394–406.
3. A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]^\infty$ columns / R. N. Vannier, S. Danzé, G. Nowogrocki [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 136/137, Is. 8. – P. 51–59.

4. Synthesis and Structural Evolution of the Solid Solution $\text{Bi}(\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14})\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$ ($0 \leq x < 2.5$) / A. Castro, R. Enjalbert, P. Baules [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – Vol. 139, Is. 2. – P. 185–193.
5. Ionic conductivity of the new oxide family $\text{Bi}(\text{Bi}_{12-x}\text{Te}_x\text{O}_{14})\text{Mo}_{4-x}\text{V}_{1+x}\text{O}_{20}$ / P. Begue, J. M. Rojo, R. Enjalbert [et al.] // Solid State Ionics. – 1998. – Vol. 112, Is. 12. – P. 275–280.
6. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ system / J. Galy, R. Enjalbert, P. Rozier [et al.] // Solid State Sciences. – 2003. – Vol. 5, Is. 1. – P. 165–174.
7. Enjalbert R. $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}\text{E}_{12}]_n$ Columns and Lone Pairs E in $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_4\text{VO}_{34}\text{E}_{13}$: Synthesis, Crystal Structure, and Chemistry of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$ System / R. Enjalbert, G. Hasselmann, J. Galy // Journal of Solid State Chemistry. – 1997. – Vol. 131, Is. 2. – P. 236–245.
8. Ionic conductivity of the oxide family $\text{Bi}[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}][(\text{Mo},\text{M})\text{O}_4]_5$ with $\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$ and V / B. Bastide, R. Enjalbert, P. Salles [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 158, Is. 4. – P. 351–358.
9. Joo J. H. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition / J. H. Joo, G. M. Choi // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177, Is. 10/11. – P. 1053–1057.